

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
Please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number :

2000-017002

(43)Date of publication of application : 18.01.2000

(51)Int.Cl.

C08C 1/04

C08C 1/15

C08L 7/02



(21)Application number : 10-329629

(71)Applicant :

SUMITOMO RUBBER IND LTD

KAO CORP

FUJI LATEX KK

(22)Date of filing : 19.11.1998

(72)Inventor :

OCHI ATSUKO

MIYAMOTO YOSHIAKI

NOBUCHIKA HIDEO

(30)Priority

Priority number : 10121235

Priority date : 30.04.1998

Priority country : JP

(54) PRODUCTION OF RUBBER PRODUCT AND HEAT-SENSITIVE COAGULABLE LATEX TO BE USED THEREIN

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a process for producing a rubber product capable of forming rubber membranes having a good membrane thickness by the use of a deproteinized natural rubber latex having been stabilized with a surface active agent, and a heat coagulable latex to be used in the process.

SOLUTION: A rubber products is produced by compounding 100 pts.wt. deproteinized natural rubber latex in terms of rubber solid content with (A) 0.1-20 pts.wt. heat-sensitizer and (B) 0.1-10 pts.wt. anode coagulant at a weight ratio (A/B) of 0.5-10, and dipping a preheated mold in the resulting heat-sensitive coagulable latex to form a rubber membrane by allowing the gel to deposit on the surface of the mold.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-17002

(P2000-17002A)

(43)公開日 平成12年1月18日(2000.1.18)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
C 0 8 C 1/04		C 0 8 C 1/04	4 J 0 0 2
1/15		1/15	
C 0 8 L 7/02		C 0 8 L 7/02	

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 18 頁)

(21)出願番号	特願平10-329629	(71)出願人	000183233 住友ゴム工業株式会社 兵庫県神戸市中央区脇浜町3丁目6番9号
(22)出願日	平成10年11月19日(1998.11.19)	(71)出願人	000000918 花王株式会社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
(31)優先権主張番号	特願平10-121235	(71)出願人	000236665 不二ラテックス株式会社 東京都千代田区神田錦町3丁目19番地1
(32)優先日	平成10年4月30日(1998.4.30)	(74)代理人	100075155 弁理士 亀井 弘勝 (外2名)
(33)優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ゴム製品の製造方法およびそれに用いる感熱凝固性ラテックス

(57)【要約】

【課題】 界面活性剤によって安定化された脱蛋白天然ゴムラテックスを用いて、良好な膜厚を有するゴム膜を形成し得るゴム製品の製造方法と、それに用いる熱凝固性ラテックスを提供する。

【解決手段】 本発明のゴム製品の製造方法は、脱蛋白天然ゴムラテックスのゴム固形分100重量部に、感熱化剤(A)0.1~20重量部とアノード凝着剤(B)0.1~10重量部とを0.5~10の重量比(A/B)で配合し、こうして得られた本発明の感熱凝固性ラテックスに予熱した型を浸漬することを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

脱蛋白天然ゴムラテックスに、当該ラテックス中のゴム固形分 100 重量部に
対して 0.1～20 重量部の感熱化剤 (A) と、0.1
～10 重量部のアノード
凝着剤 (B) とを、重量比 (A/B) が 0.5～10 の
範囲で配合して感熱凝固
性ラテックスを調製し、この感熱凝固性ラテックスに予
熱した型を浸漬して、当
該型の表面にゲルを沈着させてゴム膜を形成することを
特徴とするゴム製品の製
造方法。

【請求項 2】

感熱化剤 (A) がアンモニウム塩、または曇点が常温以
上 100℃以下の水溶
性高分子であり、かつアノード凝着剤 (B) が、イオン
価が 2 以上の金属塩また
は有機アルキルアミン塩である請求項 1 記載のゴム製品
の製造方法。

【請求項 3】

脱蛋白天然ゴムラテックスに、当該ラテックス中のゴム
固形分 100 重量部に
対して 0.1～20 重量部の感熱化剤 (A) と、0.1
～10 重量部のアノード
凝着剤 (B) とを、重量比 (A/B) が 0.5～10 の
範囲で配合したことを特
徴とする感熱凝固性ラテックス。

【請求項 4】

脱蛋白天然ゴムラテックスのゴム固形分 100 重量部に
対して、0.1～20
重量部の感熱化剤 (A) と 0.1～10 重量部のアノード
凝着剤 (B) とを、重
量比 (A/B) が 0.5～10 の範囲で配合した感熱凝
固性ラテックスを用いて
形成した、ゴム膜の厚みが 1 mm 以上であることを特徴
とするゴム手袋。

【請求項 5】

感熱化剤 (A) がアンモニウム塩、または曇点が常温以
上 100℃以下の水溶
性高分子であり、かつアノード凝着剤 (B) が、イオン
価が 2 以上の金属塩また
は有機アルキルアミン塩である請求項 4 記載のゴム手
袋。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、脱蛋白天然ゴムラテックスを用いて良好な膜
厚を有するゴムを形成
しうるゴム製品の製造方法、脱蛋白天然ゴムラテックス

からなる、充分な膜厚を

有するゴム手袋、およびそれらに用いる感熱凝固性ラテ
ックスに関する。

【0002】

【従来の技術】

天然ゴムは伸びが大きい、弾性が高い、皮膜の強さが良
好である等の特徴を有

することから、従来より自動車用タイヤ、ベルト、粘着
剤、接着剤等の工業用品

から、手袋等の家庭用品、カテーテル等の医療用具、授
乳用具、避妊具等に至る

幅広い分野で利用されている。

【0003】

例えば手袋は、(a) 型を天然ゴムラテックスに直接浸漬
する、いわゆる直接法

、(b) 型にアノード凝着剤を塗布し、その型を天然ゴム
ラテックスに浸漬する、

いわゆるアノード凝着法、(c) 感熱化剤を含有した天然
ゴムラテックス中に、あ

らかじめ予熱した型を浸漬して、型表面に順次ゲルを沈
着させる、いわゆる感熱

法等を用いて加工されている。

【0004】

これらの製法は、上記手袋製品の種類によって適宜選択
され、一般にゴムの膜

厚が非常に薄いコンドーム等の製品を作製する場合には
直接法が、ゴムの膜厚が

1 mm 程度の家庭用の手袋等を作製する場合にはアノード
凝着法が、作業用手袋

等の、より厚手のものを作製するには感熱法がそれぞれ
採用されている。

ところが近年、天然ゴムからなる手術用手袋、各種カテ
ーテル等の医療用具を

使用すると、数時間後に呼吸困難やアナフィラキシー様
症状 (血管性浮腫、じん

ましん、虚脱、チアノーゼ等) の症状を示す即時型 (I
型) アレルギーを引き起

こすことが報告されている。かかる即時型アレルギー

は、天然ゴム中の蛋白質が

抗原となって誘発すると推測されている。

【0005】

また、天然ゴムラテックス中に含まれる蛋白質は、その
種類や量が天然ゴムラ

テックスの産地や産出時期等によって異なるために、天
然ゴムの品質や加硫特性

等にはばつきを生じさせたり、天然ゴムのクリープ特性
や耐老化性等の機械特性

、絶縁性等の電気特性を低下させるなどの影響を及ぼす
ものである。

そこで、上記の問題点に鑑み、蛋白質が高度に除去され

た脱蛋白天然ゴムラテックスが有用視されている。

【0006】

特開平6-56902号公報には、天然ゴムラテックスに蛋白分解酵素（プロテアーゼ）と界面活性剤とを加えて蛋白質を分解した後、遠心分離によってクリーム状の脱蛋白天然ゴム成分を分離する方法が開示されている。

かかる方法によれば、天然ゴムラテックス中の蛋白質を非常に高いレベルで除去することができ、蛋白質の含有量は、ケールダール法によって測定される窒素含有量（N%）が0.1重量%以下になるまで低減される。

【0007】

従って、上記のように蛋白質が高度に除去されたラテックスを用いれば、従来のアレルギー反応等の問題点を解決したゴム製品が得られるものと期待される。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

ところが、発明者等が実際に上記脱蛋白天然ゴムラテックスを用いて、感熱法によってゴム製品を作製しようとすると、良好な膜厚を有するゴム製品が得られず、例えば手袋においては装着時のソフト感や耐水性が充分でないことが明らかとなった。

【0009】

この原因としては、上記公報に開示のように、一般に天然ゴムラテックスから蛋白質を除去するために使用される界面活性剤が、その後ラテックス中に残留していることがあげられる。すなわち、界面活性剤によって天然ゴムラテックス中から蛋白質を効率よく除去するには、使用する天然ゴムラテックスのpHをある所定の領域（アルカリ領域）に調節しておく必要がある。また、得られた脱蛋白天然ゴムラテックスは、上記の界面活性剤を含有することでラテックスの安定化が保たれている。

【0010】

しかし、感熱法によるゴム膜の形成においては、このラテックスのpH領域ではゴム膜の形成に支障をきたす場合があり、良好な膜厚を有するゴム膜が得られないおそれがある。また、ラテックス中に残留する界面活性剤がラテックス

の安定化を図っている

ため、型表面へのゲルの沈着を妨げてしまい、ゴム膜の形成に支障をきたしていると考えられる。

【0011】

そこで、本発明の目的は、界面活性剤によって安定化された脱蛋白天然ゴムラテックスを用いて、良好な膜厚を有するゴム膜を形成し得るゴム製品の製造方法、およびそれに用いる感熱凝固性ラテックスを提供することである。

本発明の他の目的は、界面活性剤によって安定化された脱蛋白天然ゴムラテックスを用いた、充分な膜厚を有するゴム手袋を提供することである。

【0012】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、界面活性剤等によって安定化した脱蛋白天然ゴムラテックスに、所定量の感熱化剤とアノード凝固剤とを併せて配合し、そして加熱した型を浸漬したときは、当該型にゲルが沈着されて良好な膜厚を有するゴム製品を作製することができるという新たな事実を見出し、本発明を完成するに至った。

【0013】

すなわち、本発明のゴム製品の製造方法は、脱蛋白天然ゴムラテックスに、当該ラテックス中のゴム固形分100重量部に対して0.1～20重量部の感熱化剤（A）と、0.1～10重量部のアノード凝固剤（B）とを、重量比（A/B）が0.5～10の範囲で配合して感熱凝固性ラテックスを調製し、この感熱凝固性ラテックスに予熱した型を浸漬して、当該型の表面にゲルを沈着させてゴム膜を形成することとを特徴とする。

【0014】

本発明によれば、界面活性剤によって安定化されている脱蛋白天然ゴムラテックスが、上記所定量の感熱化剤およびアノード凝固剤によってゲル化を起こす程度に不安定な状態になるものと推測される。

従って、この不安定化されたラテックスに予熱した型表面を浸漬することによ

って、当該型表面にゲルを沈着させてゴム膜を形成することができる。こうして

、本発明の製造方法によれば、良好な厚膜を有するゴム製品を得ることができ、

手袋を製造する場合においては良好なソフト感や優れた耐水性等を付与することができる。

【0015】

さらに、本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、界面活性剤等によって安定化された脱蛋白天然ゴムラテックスに、所定量の感熱化剤とアノード凝固剤とを併せて配合したときは、このラテックスにあらかじめ加熱された手袋の型を浸漬するいわゆる感熱法によって、当該型にゲルを充分に沈着させることができ、充分な膜厚を有するゴム手袋が得ることができるという新たな事実を見出し、本発明を完成するに至った。

【0016】

すなわち本発明のゴム手袋は、窒素含有量が0.1重量%以下である脱蛋白天然ゴムラテックスのゴム固形分100重量部に対して、0.1～20重量部の感熱化剤(A)と0.1～10重量部のアノード凝着剤(B)とを、重量比(A/B)が0.5～10の範囲で配合した感熱凝固性ラテックスを用いて形成した、ゴム膜の厚みが1mm以上のものである。

【0017】

本発明によれば、界面活性剤によって安定化されている脱蛋白天然ゴムラテックスが、上記所定量の感熱化剤およびアノード凝固剤によってゲル化を起こす程度に不安定な状態になるものと推測される。従って、本発明によれば、この不安定化されたラテックスに予熱した手袋の型を浸漬することにより、当該型の表面に充分な量のゲルを沈着させて、ゴム膜の厚みが1mm以上の充分な膜厚を有するゴム手袋を形成することができる。

【0018】

こうして得られたゴム手袋には、ソフトな装着感や、優れた耐水性等が付与されている。上記本発明のゴム製品の製造方法およびゴム手袋は、界面活性剤によって高度に蛋白質が除去された脱蛋白天然ゴムラテックス、すなわち窒素含有量が0.10%以下である脱蛋白天然ゴムラテックスを材料とするゴム製品の作製に好適である。

【0019】

また、上記本発明の感熱凝固性ラテックスは、脱蛋白天

然ゴムラテックスに、

当該ラテックス中のゴム固形分100重量部に対して0.1～20重量部の感熱化剤(A)と、0.1～10重量部のアノード凝着剤(B)とを、重量比(A/B)が0.5～10の範囲で配合したことを特徴とする。

前述のゴム製品の製造方法およびゴム手袋に使用する、本発明の感熱凝固性ラテックスは、脱蛋白天然ゴムラテックスを用いていることから品質や加硫特性等にはばらつきが生じず、その結果、優れたゴム特性を示す。しかもゴム中の蛋白質が除去されているので、即時型アレルギーを引き起こさないゴム製品を作製することができる。

【0020】

ラテックスの感熱凝固性をより一層良好なものにするという観点から、感熱化剤がアンモニウム塩、または曇点が常温以上100℃以下の水溶性高分子であり、かつアノード凝着剤が、イオン価が2以上の金属塩または有機アルキルアミン塩であるのが好ましい。

【0021】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明で使用する感熱凝固性ラテックスは、脱蛋白天然ゴムラテックスに、所定量の感熱化剤およびアノード凝着剤を配合したものである。

〔天然ゴムラテックスの蛋白質分解処理〕

上記脱蛋白天然ゴムラテックスは、例えば上述の特開平6-56902号公報に開示の方法に従って、天然ゴムラテックスに蛋白分解処理を施すことによって得られる。すなわち、天然ゴムラテックスに蛋白分解酵素を添加して蛋白質を分解させた後、界面活性剤によってラテックスを繰り返し洗浄することによって得られる。洗浄は遠心分離などで行えばよい。

【0022】

本発明に用いられる天然ゴムラテックスは、市販のアンモニア処理ラテックスでも、新鮮なフィールドラテックスのいずれであってもよい。

蛋白分解酵素としては従来公知のものが使用可能であり、特に限定されないが、例えばアルカリプロテアーゼ等が好適に用いられる。プロテアーゼの由来とし

ては、細菌由来のもの、糸状菌由来のもの、酵母由来のもの等いずれでも構わないが、これらの中では細菌由来のものを使用するのが好ましい。また、リパーゼ、エステラーゼ、アミラーゼ、ラッカーゼ、セルラーゼ等の酵素を併用してもよい。

【0023】

蛋白分解酵素としてアルカリプロテアーゼを用いる場合、その活性は0.1～50APU/g、好ましくは1～25APU/gの範囲であるのが適当である。前記酵素活性は、アンソン-ヘモグロビン法(Anson, M. L., J. Gen. Physiol., 22, 79(1938))の改良法を用いて測定した。すなわち、基質として用いる尿素変性ヘモグロビンの終濃度が14.7mg/mlとなるように調整した溶液中で、温度25℃、pH10.5にて10分間反応させた後、反応溶液にトリクロロ酢酸を終濃度が31.25mg/mlとなるように添加する。次いで、トリクロロ酢酸の可溶分をフェノール試薬によって呈色させ、1モルのチロシンの呈色度を1APUとした検量線により反応10分間当りの活性を求め、これを1分間当りに換算することによって測定した。なお、1APUとは、1モルのチロシンがフェノール試薬によって呈色するのと同じ呈色度のトリクロロ酢酸可溶分量を1分間に与えるプロテアーゼの量のことを示す。但し、アルカリプロテアーゼの活性測定はこの測定方法に限定されるものではない。

【0024】

上記蛋白分解酵素の添加量は、酵素活性に応じて適宜設定されるものであるが、通常天然ゴムラテックスの固形分100重量部に対して0.0001～20重量部、好ましくは0.001～10重量部の範囲で設定される。蛋白分解酵素の添加量が前記範囲を下回ると、ラテックス中の蛋白質を充分に分解することができなくなるおそれがある。一方、蛋白分解酵素の添加量が前記範囲を越えると、酵素の活性が低下し、かつコストアップにつながるおそれがある。また、酵素を添加する際にpH調整剤などの他の添加剤を添加してもよい。

【0025】

蛋白質分解処理の処理時間も酵素活性に応じて適宜設定

されるものであって、

特に限定されないが、通常数分から1週間程度行うことが好ましい。蛋白質分解処理中、ラテックスは攪拌していてもよく、静置していてもよい。温度調節は必要に応じてすればよいが、処理に適当な温度としては5～90℃、好ましくは20～60℃である。処理温度が90℃を超えると酵素の失活が早く、5℃未満であれば酵素の反応が進行しにくくなる。

【0026】

界面活性剤によるラテックス粒子の洗浄方法としては、例えば酵素処理を完了したラテックスに界面活性剤を添加し遠心分離法する方法が好適に採用できる。その際、界面活性剤はラテックスのゴム固形分100重量部に対して0.001～20重量部の範囲で添加するのが適当である。遠心分離処理は、まず、蛋白質分解処理を施した天然ゴムラテックスに界面活性剤を添加し、5000～10000rpmで1～60分間遠心分離すればよい。遠心分離は1回ないし数回行えばよいが、通常、1回の遠心分離処理によって、蛋白質が高度に除去された脱蛋白天然ゴムラテックスを得ることができる。また、遠心分離処理は、蛋白質分解処理を施した天然ゴムラテックスのゴム分が5～40重量%、好ましくは10～30重量%となるように水で希釈した上で行ってもよい。

【0027】

遠心分離処理後、上層に分離されたクリーム状のゴム分を取り出す。かかる操作は、ディスク式の遠心分離器で連続的に行ってもよい。取り出されたクリーム状のゴム分は、必要に応じて水で希釈することにより脱蛋白天然ゴムラテックスとして供給される。また、遠心分離に代えて、ラテックス粒子を凝集させて分離する洗浄方法も採用できる。

【0028】

界面活性剤としては、例えば(a)陰イオン性界面活性剤、(b)非イオン性界面活性剤、および(c)両性イオン界面活性剤が使用可能である。(a)の陰イオン界面活性剤には、例えばカルボン酸系、スルホン酸系、硫酸エステル系、リン酸エステル系等の界面活性剤が挙げられる。(b)の非イオン界面活性剤には、例えば

ポリオキシアルキレンエーテル系、ポリオキシアルキレンエステル系、多価アルコール脂肪酸エステル系、糖脂脂肪酸エステル系、アルキルポリグリコシド系等の界面活性剤が挙げられる。(c)の両性イオン界面活性剤には、例えばアミノ酸型、ペタイン型、アミノオキサイド型等が挙げられる。

【0029】

なお、以上の説明では、酵素分解後、界面活性剤を添加してラテックスを洗浄したが、酵素と界面活性剤とは同時に添加して処理してもよい。また、本発明において、脱蛋白天然ゴムを得る方法は特に限定されるものではない。

また、上記例示の酵素および界面活性剤を用いるにあたり、他の添加剤、すなわち pH 調整剤、分散剤等を添加してもよい。

【0030】

pH 調整剤としては、例えばリン酸二水素カリウム、リン酸水素二カリウム、リン酸二水素ナトリウム、リン酸水素二ナトリウム等のリン酸塩、酢酸カリウム、酢酸ナトリウム等の酢酸塩、硫酸、酢酸、塩酸、硝酸、クエン酸、コハク酸などの酸類またはその塩、アンモニア、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム等があげられる。pH 調整剤の添加量は、ラテックスのゴム固形分 100 重量部に対して、通常、0.01~0.5 重量部である。

【0031】

蛋白質分解処理においては、上記成分の他に、さらにスチレンスルホン酸共重合物、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、リグニンスルホン酸、多環型芳香族スルホン酸共重合物、アクリル酸および無水マレイン酸のホモポリマーおよび共重合物、イソブチレン-アクリル酸およびイソブチレン-無水マレイン酸共重合物等の分散剤を併用してもよい。

【0032】

本発明に用いられる脱蛋白天然ゴムラテックスの窒素含有率 (N%) は、即時型アレルギーの発生を抑制するという観点から、0.10 重量%以下となるように調整するのが好ましい。窒素含有率 (N%) は蛋白分解処理の程度によって適宜調整できる。即時型アレルギーの発生をより一層確実に抑制するには、窒素含

有率 (N%) を上記範囲の中でも特に 0.05 重量%以下となるように調整するのが好ましく、0.02 重量%以下となるように調整するのがより好ましい。

【0033】

〔感熱凝固性ラテックスの作製〕

本発明のゴム手袋に用いられる感熱凝固性ラテックスは、上記脱蛋白天然ゴムラテックスに所定量の感熱化剤およびアノード凝固剤を配合したものである。上記感熱凝固性ラテックスを調製する際、脱蛋白天然ゴムラテックスの濃度としては、ゴム固形分が 30~52 重量%、好ましくは 38~48 重量%の範囲になるように希釈して使用されるのがよい。

【0034】

ゴム固形分が上記範囲より高ければ、ラテックスがより不安定化して凝固してしまう場合がある。一方、ゴム固形分が上記範囲より小さければ、溶液中のゴム分が少ないために実用化に十分な膜厚を有するゴム製品が得られない場合がある。

本発明で使用される感熱化剤としては、無機または有機アンモニウム塩、あるいは曇点が高温度以上 100℃以下の水溶性高分子があげられる。具体的に説明すると、例えば上記水溶性高分子としては、ポリビニルメチルエーテル、ポリアルキレングリコール、ポリエーテルポリホルマール、官能性ポリシロキサン等が挙げられる。無機または有機アンモニウム塩としては、硝酸アンモニウム、酢酸アンモニウム、種々の亜鉛アンモニウム錯塩等が例示される。

【0035】

またアノード凝着剤としては、イオン価が 2 以上の金属塩や有機アルキルアミン塩などがあげられる。具体的に説明すると、例えばイオン価が 2 以上の金属塩としては、硝酸カルシウム、塩化カルシウム等が例示される。これらは水溶液として使用される。

前記感熱化剤の配合量は、脱蛋白天然ゴムラテックスのゴム固形分 100 重量部に対して 0.1~20 重量部、好ましくは 0.5~10 重量部である。前記アノード凝着剤の配合量は、脱蛋白天然ゴムラテックスのゴム固形分 100 重量部に対して 0.1~10 重量部であり、好ましくは 0.5

～8重量部である。また前記感熱化剤(A)とアノード凝着剤(B)とは、重量比(A/B)で0.5～10の範囲にあるのがよい。

【0036】

感熱化剤の配合量、アノード凝着剤、および前記感熱化剤とアノード凝着剤との配合比いずれか一つが、上記範囲より大きい場合には、ラテックスがより不安定化して、ゲル化や凝固を引き起こすおそれがある。一方、上記範囲より小さい場合には、良好な膜厚を有するゴム製品を得ることができないおそれがある。

【ゴム製品の製造方法】

次に、本発明のゴム製品の製造方法について説明する。

【0037】

例えばゴム手袋、ブロープ用カバー、コンドーム等を作製する場合には、下記の各種添加剤を配合した感熱凝固性ラテックス中に、予熱した型を浸漬した後、引き上げ、乾燥、加硫する方法を施して製造される。感熱凝固性ラテックスに配合される添加剤としては、加硫剤のほか、加硫促進剤、加硫促進助剤(活性化剤)、老化防止剤、充填剤、分散剤等の従来公知の種々の添加剤があげられる。

【0038】

上記加硫剤としては、例えば硫黄や有機含硫黄化合物等があげられ、その配合量は、ゴムラテックスのゴム固形分100重量部に対して0.5～3重量部程度であるのが好ましい。

加硫促進剤としては、例えばPX(N-エチル-N-フェニルジチオカルバミン酸亜鉛)、PZ(ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛)、EZ(ジエチルジチオカルバミン酸亜鉛)、BZ(ジブチルジチオカルバミン酸亜鉛)、MZ(2-メルカプトベンゾチアゾールの亜鉛塩)、TT(テトラメチルチウラムジスルフィド)等があげられる。これらは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。その配合量は、ゴムラテックスのゴム固形分100重量部に対して0.5～3重量部程度であるのが好ましい。

【0039】

加硫促進助剤としては、例えば亜鉛華等があげられる。その配合量は、ゴムラテックスのゴム固形分100重量部に対して0.5～3重量部であるのが好まし

い。

老化防止剤としては、一般に、非汚染性のフェノール類が好適に用いられるが、アミン類を使用してもよい。老化防止剤の配合量は、ゴムラテックスのゴム固形分100重量部に対して0.5～3重量部程度であるのが好ましい。

【0040】

充填剤としては、例えばカオリン、クレイ、ハードクレイ、炭酸カルシウム等があげられる。その配合量は、ゴムラテックスのゴム固形分100重量部に対して10重量部以下であるのが好ましい。また、上記各添加剤のゴムラテックス中への分散を良好にするために分散剤を配合してもよい。かかる分散剤としては、例えば各種陰イオン系界面活性剤等があげられる。分散剤の配合量は、分散対象である成分における重量の0.3～1.0重量%程度であるのが好ましい。

【0041】

型は、例えば陶器、セラミック製のものなどが使用可能であり、作製するゴム製品と同一形状に形成されている。型の予熱温度は、使用する感熱化剤やゴム材料に応じて適宜決定することができるが、通常80～100℃、好ましくは85～95℃程度の温度に表面を予熱しておくのがよい。加硫の条件は、通常100～120℃にて、約30～90分間程度行うのがよい。

【0042】

本発明で得られるゴム製品の膜厚や物性(伸縮性、引張応力等)は、ゴム製品の種類、使用目的等によって適宜調節される。例えば作業用手袋の場合には、ゴム層の厚さは、ソフト感、耐水性、ゴムの破断などのおそれがない範囲で適宜選択され、通常0.5～3.0mm、好ましくは0.8～2.0mmであるのがよい。

【0043】

またゴム手袋の伸縮性は、手袋の着脱が容易でかつ良好なフィット性を発揮するのに必要な伸縮性を有するように、JIS K 6301に従った測定法で求めた伸びが、通常700～1000%、好ましくは800～900%であるのがよい。さらにゴム手袋の引張応力は、装着者の手への手袋の装着が容易になるように

、JIS K 6301に従った測定法で求めた引張応力が、通常、20～40 MPa、好ましくは25～35 MPaであるのがよい。

【0044】

なお、以上の説明では、感熱凝固性ラテックス中に、予熱した型を浸漬してい

たが、この感熱凝固性ラテックスに代えて、感熱化剤とアノード凝着剤とを配合

しない脱蛋白天然ゴムラテックスに、上記各種添加剤を配合して加硫（以下、前加硫という）を行い、この前加硫したラテックス中に感熱化剤およびアノード凝着剤を配合して調製した脱蛋白天然ゴムラテックスを使用してもよい。

【0045】

その際、前加硫は、通常30～50℃にて、約15～30時間行うのがよい。

また、上記感熱凝固性ラテックスからゴム分を凝固、乾燥させた固形脱蛋白天

然ゴムを、ゴム製品の原料として用いてもよい。

【ゴム手袋およびその製造方法】

次に、本発明のゴム手袋およびその製造方法について説明する。

【0046】

本発明のゴム手袋の製造方法としては、感熱凝固性ラテックス中に下記の各種

添加剤を配合した後、予熱された手袋の型を浸漬し、次いで型を引き上げ、乾燥

、加硫する方法が用いられる。

感熱凝固性ラテックス中に配合される添加剤としては、前述と同様である。

ゴム手袋の製造に用いる型や、製造時の加硫条件も前述と同様である。

【0047】

本発明のゴム手袋は、例えば手術、医療現場等での検査、化学薬品を用いた作業等において手を保護するために用いられるものであって、人間の手の形状に応じて設計される。

本発明のゴム手袋におけるゴム膜の厚みは、従来脱蛋白天然ゴムラテックスを

用いた場合には形成することができなかった厚みであって、1mm以上、好まし

くは1～3mm範囲で、手袋の種類、使用目的によって適宜調節される。なお、

ゴム膜の厚みが1mm未満のゴム手袋は、たとえ界面活性剤を含有する脱蛋白天

然ゴムラテックスを用いても、従来の直接法やアノード凝着法で形成することが

できる。

【0048】

本発明のゴム手袋における物性（伸縮性、引張応力等）も、ゴム手袋の種類、

使用目的等によって適宜調節される。

【0049】

【実施例】

以下、実施例および比較例を示して本発明を詳細に説明する。

実施例1

特開平6-56902号公報に開示の方法に準拠して得た脱蛋白天然ゴムラテ

ックス（ゴム固形分の濃度45.0重量％、窒素含有量0.05％、pH10.

4）222.2g（ゴム固形分100重量部）に対し、各種添加剤〔水に分散さ

せたコロイド硫黄、亜鉛華およびノクセラーBZ〕を添加し、40℃で24時間

熟成させた（前加硫）。なお、上記コロイド硫黄、亜鉛華およびノクセラーBZ

の添加量は、順に1重量部、1重量部、0.6重量部であった。

【0050】

ついで、この前加硫したラテックスを20℃まで冷却

し、感熱化剤としてポリ

ビニルメチルエーテルを0.5重量部、およびアノード凝着剤として硝酸カルシ

ウム水溶液0.5重量部を配合した。

なお、脱蛋白天然ゴムラテックス中の界面活性剤の含有量は、ゴム固形分10

0重量部に対して0.25重量％であった。また、硝酸カルシウム水溶液の配合量

は、硝酸カルシウム自体の重量を示し、感熱化剤（A）とアノード凝着剤（B）

との配合比は、重量比（A/B）で0.5である。

【0051】

次に、この感熱化剤およびアノード凝着剤を配合したラテックス中に、あらか

じめ90℃に予熱した直径5cmの陶器製試験管を30秒間浸漬した後、100

℃、90分間加硫して、ゴム膜を作製した。

実施例2～3、比較例1～3

下記表1および表2に示す天然ゴムラテックス、感熱化剤およびアノード凝着

剤を添加した以外は実施例1と同様にしてゴム膜を作製した。

【0052】

実施例4

40℃で24時間熟成（前加硫）を行わなかった以外は、実施例1と同様にし

てゴム膜を作製した。

比較例4

脱蛋白天然ゴムラテックスに代えて、市販のハイアンモニア天然ゴムラテック

ス（ゴム固形分の濃度45.0重量%，窒素含有量0.3%，pH10.8）を

使用した以外は、実施例1と同様にしてゴム膜を作製した。

【0053】

上記実施例および比較例のゴム膜について、JIS-6301に準拠して以下

の各試験を行い、その物理特性を評価した。

（引張試験）

実施例および比較例のゴム膜から、JIS-6301に

規定された引張試験用

の試験片（ダンベル状3号形：厚さ1.2～1.4mm）を作製した。そしてこ

の試験片を用いて、JIS-6301に記載の試験操作方法に準じて、伸び50

0%時の引張応力（500%モジュラス） M_{500} 、切断時伸び E_b （%）、およ

び引張強さ T_b （MPa）を求めた。

【0054】

以上の結果を、各成分の配合量と共に表1および2に示す。

【0055】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
（天然ゴムラテックス）				
種類	DPNR	DPNR	DPNR	DPNR
ゴム固形分（重量%）	45	45	45	45
窒素含有量（%）	0.05	0.05	0.05	0.05
界面活性剤含有量（重量%）	0.25	0.25	0.25	0.25
pH	10.4	10.4	10.4	10.4
感熱化剤（A）*	0.5	5.0	10.0	0.5
アノード凝着剤（B）*	0.5	0.5	8.0	0.5
配合比（A/B）	1.0	10.0	1.25	1.0
前加硫	有り	有り	有り	無し
（ゴム物性）				
厚み（mm）	1.0	1.2	3.2	1.0
500%モジュラス（MPa）	2.2	1.8	1.9	1.0
引張強さ（MPa）	19.6	22.2	18.8	7.5
切断時伸び（%）	900	890	920	800

（注）

DPNR：脱蛋白天然ゴムラテックスである。

*：ゴム固形分100重量部に対する配合量（重量部）である。

【表2】

【0056】

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
(天然ゴムラテックス)				
種類	DPNR	DPNR	DPNR	HA
ゴム固形分 (重量%)	45	45	45	45
窒素含有量 (%)	0.05	0.05	0.05	0.30
界面活性剤含有量 (重量%)	0.25	0.25	0.25	0.00
pH	10.4	10.4	10.4	10.8
感熱化剤 (A) *	0.5	0.5	25.0	1.0
アノード凝着剤 (B) *	2.0	0.05	8.0	2.0
配合比 (A/B)	0.25	10.0	3.13	0.5
前加硫	有り	有り	有り	有り
(ゴム物性)				
厚み (mm)	凝固	0.3	凝固	凝固
500 %モジュラス (MPa)	—	1.9	—	—
引張強さ (MPa)	—	18.8	—	—
切断時伸び (%)	—	910	—	—

(注)

DPNR: 脱蛋白天然ゴムラテックスである。

HA: ハイアンモニア天然ゴムラテックスである。

*: ゴム固形分 100 重量部に対する配合量 (重量部) である。

【0057】

表 1 および 2 から明らかなように、実施例では良好な膜厚およびゴム特性を有

するのに対して、比較例では凝固したり (比較例 1、3)、あるいは良好な膜厚

(比較例 2) を有しないことがわかる。

また、脱蛋白されていないラテックス (ハイアンモニアラテックス) に、感熱

化剤とアノード凝着剤との両方を添加した比較例 4 では、ラテックスが凝固して

しまい、ゴム膜を形成できなかった。

【0058】

参考例

(脱蛋白天然ゴムラテックスの作製)

天然ゴムのハイアンモニアラテックスを水で希釈し、ゴム固形分が 30 重量%

の天然ゴムラテックス 100 g を調製した。

次いで、このラテックスに pH 調整剤としてリン酸二水素ナトリウムを添加し

て pH を 9.0 に調整し、蛋白分解酵素 (プロテアーゼ) 0.02 g、界面活性

剤 (ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム、花王 (株) 製のエマ

ール E-70C) 1 g を添加し、30℃で 24 時間静置した。

【0059】

静置後、天然ゴムラテックスに水を加えて 300 g まで希釈した。次いで、1

000 rpm (重力加速度約 900 G) で 30 分間遠心分離を行った。

こうして上層に分離したクリーム状留分を取り出して 2

4 時間減圧乾燥し、ケ

ルダール法に基づいて得られたゴムの窒素含有量 (N%) を測定したところ、0

.015% であった。

【0060】

実施例 5

(ゴム手袋の製造)

上記参考例で得られた脱蛋白天然ゴムラテックス (全固形分濃度 60.0 重量

%, 窒素含有量 0.015%, pH 10.8) 166.7 g (ゴム固形分 100

重量部) に対し、各種添加剤 (水に分散させたコロイド硫黄、亜鉛華およびノク

セラー BZ) を添加し、40℃で 24 時間熟成 (前加硫) させた。なお、上記

コロイド硫黄、亜鉛化およびノクセラー BZ の添加量は、順に 1 重量部、1 重量

部および 0.6 重量部であった。

【0061】

次いで、上記ラテックスを 20℃まで冷却し、感熱化剤としてポリビニルメチ

ルエーテルを 0.5 重量部、およびアノード凝着剤として硝酸カルシウム水溶液

0.5 重量部をそれぞれ配合した。

なお、上記硝酸カルシウム水溶液の配合量は硝酸カルシウム自体の重量を示す

。また、感熱化剤 (A) とアノード凝着剤 (B) との配合比 (A/B) は重量比

で 0.5 であった。脱蛋白天然ゴムラテックス中の界面

活性剤の含有量は、ゴム

固形分 100 重量部に対して 0.25 重量% あった。

【0062】

次に、この感熱化剤およびアノード凝着剤を配合したラテックス中に、あらかじめ 90℃ に予熱した陶器製の手袋の型を 30 秒間浸漬した後、100℃、90

分間加硫して、ゴム膜の厚みが 1.0 mm のゴム手袋を作製した。

実施例 6、7 および比較例 5、6

感熱化剤およびアノード凝着剤の添加量を表 1 に示す値に設定したほかは、実

施例 1 と同様にしてゴム手袋を作製した。

【0063】

比較例 7

上記参考例で得られた脱蛋白天然ゴムラテックスに代えて、市販のハイアンモ

ニア天然ゴムラテックス（ゴム固形分の濃度 60.0 重量%、窒素含有量 0.3

2 重量%）を使用したほかは、実施例 5 と同様にしてゴム手袋を作製した。

上記実施例 5～7 および比較例 5～7 のゴム手袋について、JIS-6301

に準拠して以下の各試験を行い、その物理特性を評価した。

【0064】

（引張試験）

実施例および比較例のゴム膜から、JIS-6301 に規定された引張試験用

の試験片（ダンベル状 3 号形：厚さ 1.2～1.4 mm

m）を作製した。そしてこ

の試験片を用いて、JIS-6301 に記載の試験操作方法に準じて、伸び 50

0% 時の引張応力（500% モジュラス） M_{500} 、切断時伸び E_B （%）、お

よび引張強さ T_B （MPa）を求めた。

【0065】

（蛋白質の含有量）

上記実施例および比較例で得られたゴム手袋に残存する蛋白質の量を評価する

ため、ゴム手袋中の水溶性蛋白質の量（ $\mu\text{g/g}$ ）を ASTM D5712 に記

載の方法に準じて測定した。

（手袋の装着感）

各実施例、比較例で得られたゴム手袋を実際に装着したときの装着感を評価し

た。評価の基準は以下のとおりである。

◎：装着感が極めてソフトで、指の曲げ伸ばしが自然に行え、あたかも手袋を装着していないように感じられた。

○：装着感がソフトで、指の曲げ伸ばしが自然に行えた。

△：手袋が多少硬く感じられたものの、実用上問題はなかった。

×：装着感が極めて低く、長時間の装着により手に疲労感が生じた。

【0066】

以上の結果を、各成分の配合量と共に表 3 に示す。

【0067】

【表 3】

配 合 成 分				物 性 値				
感熱化剤 (A) (重量部)	アノード 凝着剤(B) (重量部)	比 A/B	厚 み (mm)	蛋白質 含有量 ($\mu\text{g/g}$)	装着感	モジュラス M_{500} (MPa)	引張強さ T_B (MPa)	伸 び E_B (%)
脱蛋白天然ゴムラテックス (DPNR) 窒素含有量(N%)=0.015 重量%								
実施例 5	0.5	0.5	1.0	< 50	◎	2.2	24.1	900
実施例 6	2.0	4.0	0.5	< 50	○	1.8	23.8	890
実施例 7	10.0	8.0	1.25	< 50	○	1.9	23.3	920
比較例 5*	0.5	10.0	0.05	—	—	—	—	—
比較例 6	0.5	0.05	10	< 50	◎	1.9	23.1	910
ハイアンモニアラテックス (HA) 窒素含有量 (N%) = 0.32 重量%								
比較例 7	2.0	4.0	0.5	—	—	—	—	—

* 1：ラテックスが凝固したため、手袋を作製できなかった。

【0068】

表 3 より明らかなように、実施例 5～7 では、感熱法によっても良好な膜厚を

有するのゴム手袋を製造することができたのに対し、比較例では凝固したり（比

較例 5）、十分な膜厚が得られない（比較例 6）等の問題が生じた。

また、脱蛋白されていないラテックス（ハイアンモニアラテックス）に、感熱

化剤とアノード凝着剤との両方を添加した比較例 7 では、ラテックスが凝固して

しまい、ゴム膜を形成できなかった。

【0069】

【発明の効果】

以上、詳述したように、本発明のゴム製品の製造方法および本発明の感熱凝固

性ラテックスによれば、脱蛋白天然ゴムラテックスから良好な膜厚を有するゴム

製品を製造することができる。

上記ゴム製品の製造方法および感熱凝固性ラテックスから得られるゴム製品は

、蛋白質が高度に除去されているので、即時型アレルギーを引き起こすおそれ

ないゴム製品である。

【手続補正書】

【提出日】平成11年2月22日（1999. 2. 22）

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正内容】

【書類名】明細書

【発明の名称】ゴム製品の製造方法およびそれに用いる感熱凝固性ラテックス

【特許請求の範囲】

【請求項1】脱蛋白天然ゴムラテックスに、当該ラテックス中のゴム固形分100重量部に対して0.1～20重量部の感熱化剤（A）と、0.1～10重量部のアノード凝着剤（B）とを、重量比（A/B）が0.5～1.0の範囲で配合して感熱凝固性ラテックスを調製し、この感熱凝固性ラテックスに予熱した型を浸漬して、当該型の表面にゲルを沈着させてゴム膜を形成することを特徴とするゴム製品の製造方法。

【請求項2】感熱化剤（A）がアンモニウム塩、または曇点常温以上100℃以下の水溶性高分子であり、かつアノード凝着剤（B）が、イオン価が2以上の金属塩または有機アルキルアミン塩である請求項1記載のゴム製品の製造方法。

【請求項3】脱蛋白天然ゴムラテックスに、当該ラテックス中のゴム固形分100重量部に対して0.1～20重量部の感熱化剤（A）と、0.1～10重量部のアノード凝着剤（B）とを、重量比（A/B）が0.5～1.0の範囲で配合したことを特徴とする感熱凝固性ラテックス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、脱蛋白天然ゴムラテックスを用いて良好な膜厚を有するゴムを形成するゴム製品の製造方法と、それに用いる感熱凝固性ラテックスに関する。

【0002】

【従来の技術】天然ゴムは伸びが大きい、弾性が高い、皮膜の強さが良好である等の特徴を有することから、従来より自動車用タイヤ、ベルト、粘着剤、接着剤等の工業用品から、手袋等の家庭用品、カテーテル等の医療用

【0070】

また、本発明のゴム手袋によれば、蛋白質が高度に除去されているので即時型

アレルギーを引き起こすおそれがなく、かつ充分な膜厚と良好なゴム特性とを得

ることができる。

具、授乳用具、避妊具等に至る幅広い分野で利用されている。

【0003】例えば手袋は、(a)型を天然ゴムラテックスに直接浸漬する、いわゆる直接法、(b)型にアノード凝着剤を塗布し、その型を天然ゴムラテックスに浸漬する、いわゆるアノード凝着法、(c)感熱化剤を含有した天然ゴムラテックス中に、あらかじめ予熱した型を浸漬して、型表面に順次ゲルを沈着させる、いわゆる感熱法等を用いて加工されている。

【0004】これらの製法は、上記手袋製品の種類によって適宜選択され、一般にゴムの膜厚が非常に薄いコンドーム等の製品を作製する場合には直接法が、ゴムの膜厚が1mm程度の家庭用の手袋等を作製する場合にはアノード凝着法が、作業用手袋等の、より厚手のものを作製するには感熱法がそれぞれ採用されている。ところが近年、天然ゴムからなる手術用手袋、各種カテーテル等の医療用具を使用すると、数時間後に呼吸困難やアナフィラキシー様症状（血管性浮腫、じんましん、虚脱、チアノーゼ等）の症状を示す即時型（I型）アレルギーを引き起こすことが報告されている。かかる即時型アレルギーは、天然ゴム中の蛋白質が抗原となって誘発すると推測されている。

【0005】また、天然ゴムラテックス中に含まれる蛋白質は、その種類や量が天然ゴムラテックスの産地や産出時期等によって異なるために、天然ゴムの品質や加硫特性等にはばらつきを生じさせたり、天然ゴムのクリープ特性や耐老化性等の機械特性、絶縁性等の電気特性を低下させるなどの影響を及ぼすものである。そこで、上記の問題点に鑑み、蛋白質が高度に除去された脱蛋白天然ゴムラテックスが有用視されている。

【0006】特開平6-56902号公報には、天然ゴムラテックスに蛋白分解酵素（プロテアーゼ）と界面活性剤とを加えて蛋白質を分解した後、遠心分離によってクリーム状の脱蛋白天然ゴム成分を分離する方法が開示されている。かかる方法によれば、天然ゴムラテックス中の蛋白質を非常に高いレベルで除去することができ、蛋白質の含有量は、ケルダール法によって測定される窒素含有量（N%）が0.1重量%以下になるまで低減される。

【0007】従って、上記のように蛋白質が高度に除去されたラテックスを用いれば、従来のアレルギー反応等

の問題点を解決したゴム製品が得られるものと期待される。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】ところが、発明者等が実際に上記脱蛋白天然ゴムラテックスを用いて、感熱法によってゴム製品を作製しようとする、良好な膜厚を有するゴム製品が得られず、例えば手袋においては装着時のソフト感や耐水性が充分でないことが明らかとなった。

【0009】この原因としては、上記公報に開示のように、一般に天然ゴムラテックスから蛋白質を除去するために使用される界面活性剤が、その後ラテックス中に残留していることがあげられる。すなわち、界面活性剤によって天然ゴムラテックス中から蛋白質を効率よく除去するには、使用する天然ゴムラテックスのpHをある所定の領域（アルカリ領域）に調節しておく必要がある。また、得られた脱蛋白天然ゴムラテックスは、上記の界面活性剤を含有することでラテックスの安定化が保たれている。

【0010】しかし、感熱法によるゴム膜の形成においては、このラテックスのpH領域ではゴム膜の形成に支障をきたす場合があり、良好な膜厚を有するゴム膜が得られないおそれがある。また、ラテックス中に残留する界面活性剤がラテックスの安定化を図っているため、型表面へのゲルの沈着を妨げてしまい、ゴム膜の形成に支障をきたしていると考えられる。

【0011】そこで、本発明の目的は、界面活性剤によって安定化された脱蛋白天然ゴムラテックスを用いて、良好な膜厚を有するゴム膜を形成し得るゴム製品の製造方法、およびそれに用いる感熱凝固性ラテックスを提供することである。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、界面活性剤等によって安定化された脱蛋白天然ゴムラテックスに、所定量の感熱化剤とアノード凝固剤とを併せて配合し、そして加熱した型を浸漬したときは、当該型にゲルが沈着して良好な膜厚を有するゴム製品を作製することができるという新たな事実を見出し、本発明を完成するに至った。

【0013】すなわち、本発明のゴム製品の製造方法は、脱蛋白天然ゴムラテックスに、当該ラテックス中のゴム固形分100重量部に対して0.1～2.0重量部の感熱化剤（A）と、0.1～1.0重量部のアノード凝着剤（B）とを、重量比（A/B）が0.5～1.0の範囲で配合して感熱凝固性ラテックスを調製し、この感熱凝固性ラテックスに予熱した型を浸漬して、当該型の表面にゲルを沈着させてゴム膜を形成することを特徴とする。

【0014】本発明によれば、界面活性剤によって安定

化されている脱蛋白天然ゴムラテックスが、上記所定量の感熱化剤およびアノード凝固剤によってゲル化を起こす程度に不安定な状態になるものと推測される。従って、この不安定化されたラテックスに予熱した型表面を浸漬することによって、当該型表面にゲルを沈着させてゴム膜を形成することができる。こうして、本発明の製造方法によれば、良好な膜厚を有するゴム製品を得ることができ、手袋を製造する場合においては良好なソフト感や優れた耐水性等を付与することができる。

【0015】上記本発明のゴム製品の製造方法は、界面活性剤によって高度に蛋白質が除去された脱蛋白天然ゴムラテックス、すなわち窒素含有量が0.10%以下である脱蛋白天然ゴムラテックスを材料とするゴム製品の作製に好適である。また、上記本発明の感熱凝固性ラテックスは、脱蛋白天然ゴムラテックスに、当該ラテックス中のゴム固形分100重量部に対して0.1～2.0重量部の感熱化剤（A）と、0.1～1.0重量部のアノード凝着剤（B）とを、重量比（A/B）が0.5～1.0の範囲で配合したことを特徴とする。

【0016】前述のゴム製品の製造方法に使用する本発明の感熱凝固性ラテックスは、脱蛋白天然ゴムラテックスを用いていることから品質や加硫特性等にばらつきが生じず、その結果、優れたゴム特性を示す。しかもゴム中の蛋白質が除去されているので、即時型アレルギーを引き起こさないゴム製品を作製することができる。ラテックスの感熱凝固性をより一層良好なものにするという観点から、感熱化剤がアンモニウム塩、または曇点が常温以上100℃以下の水溶性高分子であり、かつアノード凝着剤が、イオン価が2以上の金属塩または有機アルキルアミン塩であるのが好ましい。

【0017】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。本発明の感熱凝固性ラテックスは、脱蛋白天然ゴムラテックスに、所定量の感熱化剤およびアノード凝着剤を配合したものである。

【天然ゴムラテックスの蛋白質分解処理】上記脱蛋白天然ゴムラテックスは、例えば上述の特開平6-56902号公報に開示の方法に従って、天然ゴムラテックスに蛋白質分解処理を施すことによって得られる。すなわち、天然ゴムラテックスに蛋白質分解酵素を添加して蛋白質を分解させた後、界面活性剤によってラテックスを繰り返し洗浄することによって得られる。洗浄は遠心分離などで行えばよい。

【0018】本発明に用いられる天然ゴムラテックスは、市販のアンモニア処理ラテックスでも、新鮮なフィールドラテックスのいずれであってもよい。蛋白質分解酵素としては従来公知のものが使用可能であり、特に限定されないが、例えばアルカリプロテアーゼ等が好適に用いられる。プロテアーゼの由来としては、細菌由来のもの、糸状菌由来のもの、酵母由来のもの等いずれでも構

わないが、これらの中では細菌由来のものを使用するのが好ましい。また、リパーゼ、エステラーゼ、アミラーゼ、ラッカーゼ、セルラーゼ等の酵素を併用してもよい。

【0019】蛋白分解酵素としてアルカリプロテアーゼを用いる場合、その活性は0.1~50APU/g、好ましくは1~25APU/gの範囲であるのが適当である。前記酵素活性は、アンソン-ヘモグロビン法(Anson, M. L., J. Gen. Physiol., 22, 79(1938))の改良法を用いて測定した。すなわち、基質として用いる尿素変性ヘモグロビンの終濃度が14.7mg/mlとなるように調整した溶液中で、温度25℃、pH10.5にて10分間反応させた後、反応溶液にトリクロロ酢酸を終濃度が31.25mg/mlとなるように添加する。次いで、トリクロロ酢酸の可溶分をフェノール試薬によって呈色させ、1モルのチロシンの呈色度を1APUとした検量線により反応10分間当りの活性を求め、これを1分間当りに換算することによって測定した。なお、1APUとは、1モルのチロシンがフェノール試薬によって呈色するのと同じ呈色度のトリクロロ酢酸可溶分量を1分間に与えるプロテアーゼの量のことを示す。但し、アルカリプロテアーゼの活性測定はこの測定方法に限定されるものではない。

【0020】上記蛋白分解酵素の添加量は、酵素活性に応じて適宜設定されるものであるが、通常天然ゴムラテックスの固形分100重量部に対して0.0001~20重量部、好ましくは0.001~10重量部の範囲で設定される。蛋白分解酵素の添加量が前記範囲を下回ると、ラテックス中の蛋白質を十分に分解することができなくなるおそれがある。一方、蛋白分解酵素の添加量が前記範囲を越えると、酵素の活性が低下し、かつコストアップにつながるおそれがある。また、酵素を添加する際にpH調整剤などの他の添加剤を添加してもよい。

【0021】蛋白質分解処理の処理時間も酵素活性に応じて適宜設定されるものであって、特に限定されないが、通常数分から1週間程度行うことが好ましい。蛋白質分解処理中、ラテックスは攪拌していてもよく、静置していてもよい。温度調節は必要に応じてすればよいが、処理に適当な温度としては5~90℃、好ましくは20~60℃である。処理温度が90℃を超えると酵素の失活が早く、5℃未満であれば酵素の反応が進行しにくくなる。

【0022】界面活性剤によるラテックス粒子の洗浄方法としては、例えば酵素処理を完了したラテックスに界面活性剤を添加し遠心分離法する方法が好適に採用できる。その際、界面活性剤はラテックスのゴム固形分100重量部に対して0.001~20重量部の範囲で添加するのが適当である。遠心分離処理は、まず、蛋白質分解処理を施した天然ゴムラテックスに界面活性剤を添加し、5000~10000rpmで1~60分間遠心分

離すればよい。遠心分離は1回ないし数回行えばよいが、通常、1回の遠心分離処理によって、蛋白質が高度に除去された脱蛋白天然ゴムラテックスを得ることができる。また、遠心分離処理は、蛋白質分解処理を施した天然ゴムラテックスのゴム分が5~40重量%、好ましくは10~30重量%となるように水で希釈した上で行ってよい。

【0023】遠心分離処理後、上層に分離されたクリーム状のゴム分を取り出す。かかる操作は、ディスク式の遠心分離器で連続的に行ってもよい。取り出されたクリーム状のゴム分は、必要に応じて水で希釈することにより脱蛋白天然ゴムラテックスとして供給される。また、遠心分離に代えて、ラテックス粒子を凝集させて分離する洗浄方法も採用できる。

【0024】界面活性剤としては、例えば(a)陰イオン性界面活性剤、(b)非イオン性界面活性剤、および(c)両性イオン界面活性剤が使用可能である。(a)の陰イオン界面活性剤には、例えばカルボン酸系、スルホン酸系、硫酸エステル系、リン酸エステル系等の界面活性剤が挙げられる。(b)の非イオン界面活性剤には、例えばポリオキシアルキレンエーテル系、ポリオキシアルキレンエステル系、多価アルコール脂肪酸エステル系、糖脂肪酸エステル系、アルキルポリグリコシド系等の界面活性剤が挙げられる。(c)の両性イオン界面活性剤には、例えばアミノ酸型、ベタイン型、アミノオキサイド型等が挙げられる。

【0025】なお、以上の説明では、酵素分解後、界面活性剤を添加してラテックスを洗浄したが、酵素と界面活性剤とは同時に添加して処理してもよい。また、本発明において、脱蛋白天然ゴムを得る方法は特に限定されるものではない。また、上記例示の酵素および界面活性剤を用いるにあたり、他の添加剤、すなわちpH調整剤、分散剤等を添加してもよい。

【0026】pH調整剤としては、例えばリン酸二水素カリウム、リン酸水素二カリウム、リン酸二水素ナトリウム、リン酸水素二ナトリウム等のリン酸塩、酢酸カリウム、酢酸ナトリウム等の酢酸塩、硫酸、酢酸、塩酸、硝酸、クエン酸、コハク酸などの酸類またはその塩、アンモニア、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム等があげられる。pH調整剤の添加量は、ラテックスのゴム固形分100重量部に対して、通常、0.01~0.5重量部である。

【0027】蛋白質分解処理においては、上記成分の他に、さらにステレンスルホン酸共重合体、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、リグニンスルホン酸、多環型芳香族スルホン酸共重合体、アクリル酸および無水マレイン酸のホモポリマーおよび共重合体、イソブチレン-アクリル酸およびイソブチレン-無水マレイン酸共重合体等の分散剤を併用してもよい。

【0028】本発明に用いられる脱蛋白天然ゴムラテッ

クスの窒素含有率(N%)は、即時型アレルギーの発生を抑制するという観点から、0.10重量%以下となるように調整するのが好ましい。窒素含有率(N%)は蛋白分解処理の程度によって適宜調整できる。即時型アレルギーの発生をより一層確実に抑制するには、窒素含有率(N%)を上記範囲の中でも特に0.05重量%以下となるように調整するのが好ましく、0.02重量%以下となるように調整するのがより好ましい。

【0029】〔感熱凝固性ラテックスの作製〕本発明のゴム手袋に用いられる感熱凝固性ラテックスは、上記脱蛋白天然ゴムラテックスに所定量の感熱化剤およびアノード凝固剤を配合したものである。上記感熱凝固性ラテックスを調製する際、脱蛋白天然ゴムラテックスの濃度としては、ゴム固形分が30~52重量%、好ましくは38~48重量%の範囲になるように希釈して使用されるのがよい。

【0030】ゴム固形分が上記範囲より高ければ、ラテックスがより不安定化して凝固してしまう場合がある。一方、ゴム固形分が上記範囲より小さければ、溶液中のゴム分が少ないために実用化に充分な膜厚を有するゴム製品が得られない場合がある。本発明で使用される感熱化剤としては、無機または有機アンモニウム塩、あるいは曇点が常温以上100℃以下の水溶性高分子があげられる。具体的に説明すると、例えば上記水溶性高分子としては、ポリビニルメチルエーテル、ポリアルキレングリコール、ポリエーテルポリホルマル、官能性ポリシロキサン等が挙げられる。無機または有機アンモニウム塩としては、硝酸アンモニウム、酢酸アンモニウム、種々の亜鉛アンモニウム錯塩等が例示される。

【0031】またアノード凝着剤としては、イオン価が2以上の金属塩や有機アルキルアミン塩などがあげられる。具体的に説明すると、例えばイオン価が2以上の金属塩としては、硝酸カルシウム、塩化カルシウム等が例示される。これらは水溶液として使用される。前記感熱化剤の配合量は、脱蛋白天然ゴムラテックスのゴム固形分100重量部に対して0.1~20重量部、好ましくは0.5~10重量部である。前記アノード凝着剤の配合量は、脱蛋白天然ゴムラテックスのゴム固形分100重量部に対して0.1~10重量部であり、好ましくは0.5~8重量部である。また前記感熱化剤(A)とアノード凝着剤(B)とは、重量比(A/B)で0.5~10の範囲にあるのがよい。

【0032】感熱化剤の配合量、アノード凝着剤、および前記感熱化剤とアノード凝着剤との配合比いずれか一つが、上記範囲より大きい場合には、ラテックスがより不安定化して、ゲル化や凝固を引き起こすおそれがある。一方、上記範囲より小さい場合には、良好な膜厚を有するゴム製品を得ることができないおそれがある。

〔ゴム製品の製造方法〕次に、本発明のゴム製品の製造方法について説明する。

【0033】例えばゴム手袋、ブロープ用カバー、コンドーム等を作製する場合には、下記の各種添加剤を配合した感熱凝固性ラテックス中に、予熱した型を浸漬した後、引き上げ、乾燥、加硫する方法を施して製造される。感熱凝固性ラテックスに配合される添加剤としては、加硫剤のほか、加硫促進剤、加硫促進助剤(活性化剤)、老化防止剤、充填剤、分散剤等の従来公知の種々の添加剤があげられる。

【0034】上記加硫剤としては、例えば硫黄や有機含硫黄化合物等があげられ、その配合量は、ゴムラテックスのゴム固形分100重量部に対して0.5~3重量部程度であるのが好ましい。加硫促進剤としては、例えばPX(N-エチル-N-フェニルジチオカルバミン酸亜鉛)、PZ(ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛)、EZ(ジエチルジチオカルバミン酸亜鉛)、BZ(ジブチルジチオカルバミン酸亜鉛)、MZ(2-メルカプトベンゾチアゾールの亜鉛塩)、TT(テトラメチルチウラムジスルフィド)等があげられる。これらは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。その配合量は、ゴムラテックスのゴム固形分100重量部に対して0.5~3重量部程度であるのが好ましい。

【0035】加硫促進助剤としては、例えば亜鉛華等があげられる。その配合量は、ゴムラテックスのゴム固形分100重量部に対して0.5~3重量部であるのが好ましい。老化防止剤としては、一般に、非汚染性のフェノール類が好適に用いられるが、アミン類を使用してもよい。老化防止剤の配合量は、ゴムラテックスのゴム固形分100重量部に対して0.5~3重量部程度であるのが好ましい。

【0036】充填剤としては、例えばカオリンクレイ、ハードクレイ、炭酸カルシウム等があげられる。その配合量は、ゴムラテックスのゴム固形分100重量部に対して10重量部以下であるのが好ましい。また、上記各添加剤のゴムラテックス中への分散を良好にするために分散剤を配合してもよい。かかる分散剤としては、例えば各種陰イオン系界面活性剤等があげられる。分散剤の配合量は、分散対象である成分における重量の0.3~1.0重量%程度であるのが好ましい。

【0037】型は、例えば陶器、セラミック製のものなどが使用可能であり、作製するゴム製品と同一形状に形成されている。型の予熱温度は、使用する感熱化剤やゴム材料に応じて適宜決定することができるが、通常80~100℃、好ましくは85~95℃程度の温度に表面を予熱しておくのがよい。加硫の条件は、通常100~120℃にて、約30~90分間程度行うのがよい。

【0038】本発明で得られるゴム製品の膜厚や物性(伸縮性、引張応力等)は、ゴム製品の種類、使用目的等によって適宜調節される。例えば作業用手袋の場合には、ゴム層の厚さは、ソフト感、耐水性、ゴムの破断などのおそれがない範囲で適宜選択され、通常0.5~

3.0mm、好ましくは0.8~2.0mmであるのがよい。

【0039】またゴム手袋の伸縮性は、手袋の着脱が容易でかつ良好なフィット性を発揮するのに必要な伸縮性を有するように、JIS K 6301に従った測定法で求めた伸びが、通常700~1000%、好ましくは800~900%であるのがよい。さらにゴム手袋の引張応力は、装着者の手への手袋の装着が容易になるように、JIS K 6301に従った測定法で求めた引張応力が、通常、20~40MPa、好ましくは25~35MPaであるのがよい。

【0040】なお、以上の説明では、感熱凝固性ラテックス中に、予熱した型を浸漬していたが、この感熱凝固性ラテックスに代えて、感熱化剤とアノード凝着剤とを配合しない脱蛋白天然ゴムラテックスに、上記各種添加剤を配合して加硫（以下、前加硫という）を行い、この前加硫したラテックス中に感熱化剤およびアノード凝着剤を配合して調製した脱蛋白天然ゴムラテックスを使用してもよい。

【0041】その際、前加硫は、通常30~50℃にて、約15~30時間行うのがよい。また、上記感熱凝固性ラテックスからゴム分を凝固、乾燥させた固形脱蛋白天然ゴムを、ゴム製品の原料として用いてもよい。

【0042】

【実施例】以下、実施例および比較例を示して本発明を詳細に説明する。

実施例 1

特開平6-56902号公報に開示の方法に準拠して得た脱蛋白天然ゴムラテックス（ゴム固形分の濃度45.0重量%、窒素含有量0.05%、pH10.4）22.2g（ゴム固形分100重量部）に対し、各種添加剤〔水に分散させたコロイド硫黄、亜鉛華およびノクセラーBZ〕を添加し、40℃で24時間熟成させた（前加硫）。なお、上記コロイド硫黄、亜鉛華およびノクセラーBZの添加量は、順に1重量部、1重量部、0.6重量部であった。

【0043】ついで、この前加硫したラテックスを20℃まで冷却し、感熱化剤としてポリビニルメチルエーテルを0.5重量部、およびアノード凝着剤として硝酸カ

ルシウム水溶液0.5重量部を配合した。なお、脱蛋白天然ゴムラテックス中の界面活性剤の含有量は、ゴム固形分100重量部に対して0.25重量%であった。また、硝酸カルシウム水溶液の配合量は、硝酸カルシウム自体の重量を示し、感熱化剤（A）とアノード凝着剤（B）との配合比は、重量比（A/B）で0.5である。

【0044】次に、この感熱化剤およびアノード凝着剤を配合したラテックス中に、あらかじめ90℃に予熱した直径5cmの陶器製試験管を30秒間浸漬した後、100℃、90分間加硫して、ゴム膜を作製した。

実施例2~3、比較例1~3

下記表1および表2に示す天然ゴムラテックス、感熱化剤およびアノード凝着剤を添加した以外は実施例1と同様にしてゴム膜を作製した。

【0045】実施例4

40℃で24時間熟成（前加硫）を行わなかった以外は、実施例1と同様にしてゴム膜を作製した。

比較例4

脱蛋白天然ゴムラテックスに代えて、市販のハイアンモニア天然ゴムラテックス（ゴム固形分の濃度45.0重量%、窒素含有量0.3%、pH10.8）を使用した以外は、実施例1と同様にしてゴム膜を作製した。

【0046】上記実施例および比較例のゴム膜について、JIS-6301に準拠して以下の各試験を行い、その物理特性を評価した。

（引張試験）実施例および比較例のゴム膜から、JIS-6301に規定された引張試験用の試験片（ダンベル状3号形：厚さ1.2~1.4mm）を作製した。そしてこの試験片を用いて、JIS-6301に記載の試験操作方法に準じて、伸び500%時の引張応力（500%モジュラス） M_{500} 、切断時伸び E_b （%）、および引張強さ T （MPa）を求めた。

【0047】以上の結果を、各成分の配合量と共に表1および2に示す。

【0048】

【表1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
(天然ゴムラテックス)				
種類	DPNR	DPNR	DPNR	DPNR
ゴム固形分 (重量%)	45	45	45	45
窒素含有量 (%)	0.05	0.05	0.05	0.05
界面活性剤含有量 (重量%)	0.25	0.25	0.25	0.25
pH	10.4	10.4	10.4	10.4
感熱化剤 (A) *	0.5	5.0	10.0	0.5
アノード凝着剤 (B) *	0.5	0.5	8.0	0.5
配合比 (A/B)	1.0	10.0	1.25	1.0
前加硫	有り	有り	有り	無し
(ゴム物性)				
厚み (mm)	1.0	1.2	3.2	1.0
500 %モジュラス (MPa)	2.2	1.8	1.9	1.0
引張強さ (MPa)	19.6	22.2	18.8	7.5
切断時伸び (%)	900	890	920	800

(注)

DPNR: 脱蛋白天然ゴムラテックスである。

*: ゴム固形分100重量部に対する配合量(重量部)である。

【0049】

【表2】

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
(天然ゴムラテックス)				
種類	DPNR	DPNR	DPNR	HA
ゴム固形分 (重量%)	45	45	45	45
窒素含有量 (%)	0.05	0.05	0.05	0.30
界面活性剤含有量 (重量%)	0.25	0.25	0.25	0.00
pH	10.4	10.4	10.4	10.8
感熱化剤 (A) *	0.5	0.5	25.0	1.0
アノード凝着剤 (B) *	2.0	0.05	8.0	2.0
配合比 (A/B)	0.25	10.0	3.13	0.5
前加硫	有り	有り	有り	有り
(ゴム物性)				
厚み (mm)	凝固	0.3	凝固	凝固
500 %モジュラス (MPa)	—	1.9	—	—
引張強さ (MPa)	—	18.8	—	—
切断時伸び (%)	—	910	—	—

(注)

DPNR: 脱蛋白天然ゴムラテックスである。

HA: ハイアンモニア天然ゴムラテックスである。

*: ゴム固形分100重量部に対する配合量(重量部)である。

【0050】表1および2から明らかなように、実施例では良好な膜厚およびゴム特性を有するのに対して、比較例では凝固したり(比較例1、3)、あるいは良好な膜厚(比較例2)を有しないことがわかる。また、脱蛋白されていないラテックス(ハイアンモニアラテックス)に、感熱化剤とアノード凝着剤との両方を添加した比較例4では、ラテックスが凝固してしまい、ゴム膜を形成できなかった。

【0051】

【発明の効果】以上、詳述したように、本発明のゴム製品の製造方法および本発明の感熱凝固性ラテックスによれば、脱蛋白天然ゴムラテックスから良好な膜厚を有するゴム製品を製造することができる。上記ゴム製品の製造方法および感熱凝固性ラテックスから得られるゴム製品は、蛋白質が高度に除去されているので、即時型アレルギーを引き起こすおそれがないゴム製品である。

フロントページの続き

(72)発明者 越智 敦子

兵庫県明石市大久保町ゆりのき通 1-1-
1 イーストスクエア I I I 番館1205

(72)発明者 宮本 芳明

兵庫県神戸市西区美賀多台 1-3-2703

(72)発明者 信近 英男

兵庫県神戸市西区竜ヶ丘 4-6-1 県住
902号

Fターム(参考) 4J002 AC011 BE042 BE062 CH022
CP032 DD067 DF036 DF037
EG026 EN137 FD010 FD030
FD140 FD150 FD202 FD206
FD207